

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040597

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl. D21H 13/26
D21H 15/02
H01M 2/16
H01M 10/30

(21)Application number : 11-207500

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 22.07.1999

(72)Inventor : NAKAHARA MAKOTO

(54) HYDROPHILIC NONWOVEN FABRIC, BATTERY SEPARATOR AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hydrophilic nonwoven fabric having a high liquid-sucking rate and a high tensile breaking strength, and suitable for a battery-separating material.

SOLUTION: This hydrophilic nonwoven fabric contains a fibrillated and pulp state aramid fiber and a polyphenylenesulfide fiber, in which the content of the fibrillated pulp state aramid fiber is 10-90 wt.%, and preferably exhibits ≥ 10 mm/30 min absorption rate of 30 wt.% aqueous potassium hydroxide solution measured based on Bylek method stipulated in JIS L-1096. The battery separating material is used suitably for an alkaline battery such as a nickel cadmium battery, nickel hydrogen battery, and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-40597
(P2001-40597A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
D 2 1 H 13/26		D 2 1 H 13/26	4 L 0 5 5
	15/02		5 H 0 2 1
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 5 H 0 2 8
	10/30		Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-207500

(22)出願日 平成11年7月22日(1999.7.22)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 中原 誠

滋賀県大津市大江1丁目1番1号東レ株式
会社瀬田工場内

Fターム(参考) 4L055 AF30 AF35 AF46 BE02 EA04

EA05 EA10 FA11 FA18 FA19

GA39 GA50

5H021 BB07 CC02 EE02 EE23 HH00

HH01 HH09

5H028 AA05 BB06 EE06 EE08 HH00

HH01

(54)【発明の名称】 親水性不織布、電池セパレーター材および電池

(57)【要約】

【課題】吸液速度が高く、しかも引張破断強力の高い、
電池セパレーター材として好適な親水性不織布を提供す
る。この電池セパレーター材は、ニッケルカドミウム電
池やニッケル水素電池などのアルカリ電池に好適に用い
られる。

【解決手段】フィブリル化したパルプ状のアラミド繊維
とポリフェニレンサルファイド繊維とを含み、フィブリ
ル化したパルプ状のアラミド繊維の含有量が10～90
重量%であり、好ましくはJ I S L-1096に規定
されたバイレック法に準じて測定した30重量%水酸化
カリウム水溶液の吸液速度が10mm/30min以上
である親水性不織布である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィブリル化したパルプ状のアラミド繊維とポリフェニレンサルファイド繊維とを含み、フィブリル化したパルプ状のアラミド繊維の含有量が10～90重量%であることを特徴とする親水性不織布。

【請求項2】 アラミド繊維の含有量が20～40重量%であることを特徴とする請求項1記載の親水性不織布。

【請求項3】 吸液速度が10mm/30min以上であることを特徴とする請求項1または2記載の親水性不織布。

【請求項4】 アラミド繊維がパラ系アラミド繊維であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の親水性不織布。

【請求項5】 フィブリル化したパルプ状のアラミド繊維の含水度が900m以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の親水性不織布。

【請求項6】 ポリフェニレンサルファイド繊維として、ポリフェニレンサルファイド繊維の未延伸糸を不織布全体の10重量%以上、90重量%以下混用することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の親水性不織布。

【請求項7】 親水性不織布が湿式不織布であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の親水性不織布。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の親水性不織布からなる電池セパレーター材。

【請求項9】 請求項8記載の電池セパレーター材を用いてなる電池。

【請求項10】 電池の電解液が水溶液であることを特徴とする請求項9記載の電池。

【請求項11】 電池の電解液がアルカリ水溶液であることを特徴とする請求項9または10記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池などのアルカリ電池に好適に用いられる親水性不織布、電池用セパレーター材およびその電池用セパレーター材を用いてなる電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電池用セパレーター材に求められる機能は、正負極間の隔離および電解液の保持であるが、アルカリ電池においては、電解液として30重量%程度の濃厚な水酸化カリウム水溶液が使用されていることから、電池用セパレーター材としては耐アルカリ性に優れた材質のものが求められる。また、電池の生産性の点から電解液の吸液速度が高く、しかも機械的強度に優れた電池用セパレーター材が求められる。

【0003】従来、ニッケルカドミウム電池やニッケル

水素電池などのアルカリ電池用セパレーター材としては、ポリアミド系繊維からなる不織布が広く用いられているが、これはポリアミド系繊維からなる不織布が親水性を有し、電池用セパレーター材として必要な電解液の保持性に優れているためである。しかしながら、かかるポリアミド系繊維は、充電時に正極から発生する酸素ガスにより酸化され、分解による生成物が電池の正負極間で酸化還元を繰り返し、電池の自己放電を増加させるという問題があった。

【0004】このため、特開平10-64502号公報では、電池セパレーターとして酸化されにくい素材であるポリフェニレンサルファイド繊維からなる湿式不織布が提案されているが、ポリフェニレンサルファイド繊維からなる湿式不織布は、電解液の吸液速度が低いために、プラズマ処理などの親水化処理を施す必要があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように従来の技術では不織布にプラズマ処理などの後加工を施すために、コストが高く、また後加工時に繊維の劣化を引き起こし、湿式不織布の強度が低下するなどの欠点があった。

【0006】そこで本発明の目的は、不織布にプラズマ加工などの後加工を施すことなく、親水性を付与でき、さらにはその不織布を電池セパレーター材として使用した際に電解液の吸液速度に優れた親水性不織布、およびその電池セパレーター材を用いてなる電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために次のような手段を採用する。すなわち、本発明の親水性不織布は、フィブリル化したパルプ状のアラミド繊維とポリフェニレンサルファイド繊維とを含み、フィブリル化したパルプ状のアラミド繊維の含有量が10～90重量%であることを特徴とするものであり、本発明の親水性不織布においては、JIS L-1096に規定されたバイレック法に準じて測定した30重量%水酸化カリウム水溶液の吸液速度が10mm/30min以上であり、またフィブリル化したパルプ状のアラミド繊維の含水度が900m以下であることが好ましい。

【0008】この親水性不織布は電池セパレーター材として好適である。また、本発明の電池は、かかる親水性不織布からなる電池セパレーター材で構成されていることを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明者等は、親水性の良好なフィブリル化したパルプ状のアラミド繊維をポリフェニレンサルファイド繊維に混ぜて不織布とすることにより、ポリフェニレンサルファイド繊維のみで作った不織布に比較して、吸液速度が大幅に向上することを見だし、

本発明に到達したものである。

【0010】以下、本発明を具体的に説明する。

【0011】本発明の親水性不織布は、親水性の良好なフィブリル化したパルプ状のアラミド繊維とポリフェニレンサルファイド繊維とで基本的に構成されている。

【0012】本発明では、フィブリル化したパルプ状のアラミド繊維をポリフェニレンサルファイド繊維と混綿して使用することが重要であり、アラミド繊維を、高圧ホモジナイザーやリファイナーなどの機器を用いて十分にフィブリル化させ、パルプ状にすることにより繊維間の隙間が小さくなり、毛細管現象が促進され、吸液速度を高めることができる。

【0013】本発明で使用されるフィブリル化したパルプ状のアラミド繊維とは、JISP-8121 (カナダ標準形) に準じて測定した含水度が900ml以下という十分にフィブリル化された親水性の良好な繊維であり、通常は繊維長1mm、1本あたり1〜7本程度のフィブリルを有するものである。このとき含水度が900mlを超えるか、もしくはアラミド繊維がフィブリル化されていない場合は、繊維間の隙間が大きくなり、高い吸液速度が得られないので好ましくない。また、このときのパルプの繊維長は、0.05〜4mmであることが好ましい。繊維長が0.05mm未満の場合、繊維間の絡合が不十分となり不織布の強度が低くなるので好ましくない。また、繊維長が4mmを超えると抄造時の繊維の分散性が悪くなり、不織布に目付むらが生じるので好ましくない。さらに、繊維径は0.2〜10 μ mであることが高い吸液速度を得るために好ましい。

【0014】本発明で用いられるフィブリル化したパルプ状のアラミド繊維のフィブリル化前の単繊維繊度は、好ましくは0.1〜10デニールであり、パルプ状のアラミド繊維は、このような単繊維が枝分かれ状にフィブリル化されている。

【0015】本発明で用いられるアラミド繊維としては、パラ系アラミド繊維やメタ系アラミド繊維を使用することができるが、これらの中でもパラ系アラミド繊維が親水性に優れた不織布を得るために好ましい。アラミド繊維がメタ系アラミド繊維である場合、抄造後に熱プレス機、ヒートロールカレンダーなどを用い熱接着した際にメタ系アラミド繊維自体が熱融着し、吸液に必要な繊維間の隙間がなくなり、吸液速度が低下することがある。

【0016】また、ここでいう親水性不織布とは、JIS L-1096に規定されたバイレック法に準じて測定した、水溶液の吸液速度、具体的には、30重量%水酸化カリウム水溶液の吸液速度が10mm/30min以上の不織布であり、より好ましい吸液速度は30mm/30min以上である。このように本発明で用いられる親水性不織布は、特別に親水性樹脂処理やプラズマ処理などを施さなくても十分な親水性を有する不織布であ

ること意味するが、本発明では必要に応じさらにこれらの親水化処理することを妨げるものではない。

【0017】本発明で用いられるアラミド繊維の含有量は、10重量%以上90重量%以下であることが、親水性に優れた不織布を得るために好ましい。アラミド繊維の含有量が10重量%未満である場合、吸液速度が低く十分でなく、また、アラミド繊維の含有量が多すぎると、吸液速度は高いものの不織布自体の強度が低くなる傾向があり好ましくない。その意味で、より好ましいアラミド繊維の含有量は、20重量%以上50重量%以下である。

【0018】また、本発明で用いられるポリフェニレンサルファイド繊維とは、その構成単位の90%以上がー(C₆H₄—S)ーで構成されるフェニレンサルファイド構造単位を含有する重合体からなる繊維である。

【0019】本発明の親水性不織布においては、ポリフェニレンサルファイド繊維の未延伸糸をバインダーとして延伸糸に混合して用いることが好ましく、この場合、未延伸糸の混合率を不織布全体の10重量%以上、90重量%以下とすることが好ましい。ポリフェニレンサルファイド未延伸糸の混合率が10%未満であった場合、不織布の強度が低くなるので好ましくない。また、未延伸糸が90重量%を超えると、未延伸糸同士の融着量が多くなりすぎ、吸液に必要な繊維間の隙間が少なくなるため、吸液速度が低くなるので好ましくない。

【0020】また、本発明で用いられるポリフェニレンサルファイド繊維の単繊維繊度は0.1〜15デニールであることが好ましく、より好ましくは0.5〜8デニールである。単糸繊度が0.1デニール未満であると繊維そのものの強度が低くなり、不織布の強度が低くなる。また、単繊維繊度が15デニールを超えると繊維間の空隙が大きくなり吸液速度が低くなる傾向がある。

【0021】また、ポリフェニレンサルファイド繊維の繊維長は0.3〜25mmであることが好ましい。繊維長が0.3mm未満の場合、繊維間の絡合が不十分となり、不織布の強度が低くなる。また、繊維長が25mmを超えると抄造時に繊維の分散性が悪くなり目付むらを生じることがある。また、本発明に用いられるポリフェニレンサルファイド繊維に捲縮を付与することにより、さらに不織布の強度を大きくすることができる。

【0022】本発明の親水性不織布は、湿式不織布、ニードルパンチ不織布、スパンレース不織布、スパンボンド不織布、メルトブロー不織布、レジンボンド不織布、ケミカルボンド不織布、サーマルボンド不織布、などの公知の製法を用いることができるが、電池セパレーター材として用いるにあたっては、これらの中でも厚みが薄い点から湿式不織布であることが好ましい。

【0023】本発明の親水性不織布においては、既述のとおり、JIS L-1096に規定されたバイレック法に準じて測定される水酸化カリウム水溶液の吸液速度

が10mm/30min以上であることが好ましい。吸液速度が10mm/30min未満の場合は、電池セパレーター材として用いた際に電池生産時の吸液に時間を要するので好ましくない。

【0024】また、本発明の親水性不織布を電池セパレーター材として用いる際には、親水性不織布の目付は5～200g/m²であることが好ましい。目付が30g/m²未満の場合、親水性不織布の引張強力が低くなるので好ましくなく、また目付が200g/m²を超えると、厚みが大きくなるので好ましくない。

【0025】また、本発明の親水性不織布の厚みは、150μm以下であることが好ましい。厚みが150μmを超えると、電池セパレーター材として使用した際に電池そのものの体積が大きくなるので好ましくない。さらに、本発明の親水性不織布の引張強力は1kgf/15mmであることが好ましい。引張強力が1kgf/15mm未満である場合、電池生産時の取り扱い性が劣るようになる。

【0026】次に、本発明の親水性不織布の好ましい製造方法について述べる。

【0027】本発明の親水性不織布は、ポリフェニレンサルファイド延伸糸の短繊維と、ポリフェニレンサルファイド未延伸糸の短繊維と、パラ系ポリアラミドからなるパルプを混合し、通常の湿式抄紙法により得られた湿式不織布を、熱プレス機、ヒートロールカレンダーなどを用い、120℃～240℃の温度、10～700kgf/cmの線圧で熱圧着することにより得ることができる。ここにおいて、パラ系ポリアラミドからなるパルプは、高圧ホモジナイザーを用い、繊維懸濁液を高速度で小径オリフィスを通過させ、次いでこれをオリフィス出口近傍の壁体に衝突させて急速に減速させることにより、繊維に切断作用を与えフィブリル化させて作成することができる。このようにして得られた親水性不織布は、ポリフェニレンサルファイド未延伸糸がバインダー成分となり、ポリフェニレンサルファイド延伸糸同士を接着させ、これらポリフェニレンサルファイドからなる湿式不織布の中にパラ系アラミドからなるパルプが混在する状態となる。

【0028】このようにして得られた本発明の親水性不織布は、電池セパレーター材として好適に用いることができるが、特に電解液が水溶液の場合、吸液速度が高い点から、より好ましく使用される。更に好ましくは、電解液がアルカリ水溶液の電池の電池セパレーター材としても好適に使用される。このような電池の例として、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池などのアルカリ電池などが挙げられる。

【0029】また、ここで述べた製法により得られた親水性不織布は、親水性以外の機械的取り扱い性や熱寸法安定性、耐熱性、耐薬品性、難燃性に優れるものであり、電池セパレーター材以外の用途においても好適に用

いられる。これら用途の具体適例としては、電気製品のプリント配線基盤や、モーターやマグネットなどの電気絶縁材料、および電池セパレーターを保護する電池セパレーター保護材などが挙げられる。

【0030】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例で用いたパラ系アラミド繊維からなるパルプの汙水度、および実施例および比較例で作成した湿式不織布の吸液速度および引張破断強力は、以下の方法で測定したものである。

【0031】(汙水度) JIS P-8121「パルプの汙水度試験方法」記載のカナダ標準形測定法に準じて測定する。

【0032】(吸液速度) 30重量%の水酸化カリウム水溶液の吸液速度をJISL-1096に規定されたバイレック法に準じて測定する。

【0033】(引張破断強力) テンシロン引張試験機を用い、試料幅15mm、つかみ間隔100mm、引張速度100mm/minで測定する。

【0034】(実施例1) 単糸繊度0.9デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド延伸糸の短繊維(東レ(株)製「トルコン」)と、単糸繊度2.0デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド未延伸糸の短繊維(東レ(株)製「トルコン」)と、単糸繊度1.5デニール、繊維長5mmのパラ系アラミド短繊維をフィブリル化してなるパルプ(デュボン(株)製「ケブラー」、汙水度: 210ml)を、重量比25:50:25で混合し、通常の湿式抄紙法で目付82g/m²の湿式不織布を得た。次いで、得られた湿式不織布をカレンダーロールで温度240℃、線圧300kgf/cmで熱処理を行ない、親水性不織布を得た。

【0035】(実施例2) 実施例1で用いた単糸繊度0.9デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド延伸糸の短繊維(東レ(株)製「トルコン」)と、単糸繊度2.0デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド未延伸糸の短繊維(東レ(株)製「トルコン」)と、単糸繊度1.5デニール、繊維長5mmのパラ系アラミド短繊維からなるパルプ(デュボン(株)製「ケブラー」、汙水度: 210ml)の重量比を5:50:45に変更し、通常の湿式抄紙法で目付79g/m²の湿式不織布を得た。次いで、得られた湿式不織布をカレンダーロールで温度240℃、線圧300kgf/cmで熱処理を行ない、親水性不織布を得た。

【0036】(比較例1) 実施例1で用いた単糸繊度0.9デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド延伸糸の短繊維(東レ(株)製「トルコン」)と、単糸繊度2.0デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド未延伸糸の短繊維(東レ(株)製「トルコン」)を、重量比50:50で混合し、通常の湿式抄紙法で目付81g/m²の湿式不織布を得た。次

いで、得られた湿式不織布をカレンダーロールで温度240℃、線圧300kgf/cmで熱処理を行なった。

【0037】(比較例2) 実施例1で用いた単糸繊度0.9デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド延伸糸の短繊維と、単糸繊度2.0デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド未延伸糸の短繊維と、単糸繊度1.5d、繊維長5mmのパラ系アラミド短繊維(デュボン(株)製「ケブラー」(水度: 980ml))を、重量比25:50:25で混合し、通常の湿式抄紙法で目付78g/m²の湿式不織布を得た。

次いで得られた湿式不織布をカレンダーロールで温度240℃、線圧300kgf/cmで熱処理を行なった。

【0038】(比較例3) 実施例1で用いた単糸繊度0.9デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド延伸糸の短繊維と、単糸繊度2.0デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド未延伸糸の短繊維と、単糸繊度1.5デニール、繊維長5mmのパラ系アラミド短繊維からなるパルプ(デュボン(株)製「ケブラー」(水度: 210ml))を、重量比45:5

0:5で混合し、通常の湿式抄紙法で目付80g/m²の湿式不織布を得た。次いで、得られた湿式不織布をカレンダーロールで温度240℃、線圧300kgf/cmで熱処理を行なった。

【0039】(比較例4) 実施例1で用いた単糸繊度0.9デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド延伸糸の短繊維と、単糸繊度2.0デニール、繊維長6mmのポリフェニレンサルファイド未延伸糸の短繊維と、単糸繊度1.5デニール、繊維長5mmのパラ系アラミド短繊維からなるパルプ(デュボン(株)製「ケブラー」(水度: 210ml))を、重量比4:4:92で混合し、通常の湿式抄紙法で目付80g/m²の湿式不織布を得た。次いで、得られた湿式不織布をカレンダーロールで温度240℃、線圧300kgf/cmで熱処理を行なった。

【0040】これら実施例1、2および比較例1~3の結果をまとめて表1に示す。

【0041】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
吸液速度 (mm/30min)	52.3	54.1	0.3	8.1	12.4	82.3
引張破断強力 (kgf/15mm)	2.62	2.48	2.71	2.56	2.54	0.83

表1からわかるように、実施例1と2の親水性不織布は、吸液速度が高く、かつ引張破断強力も高いものであった。

【0042】さらに、実施例1と2の親水性不織布を、ニッケル水素電池のセパレーター材に用いたところ、生産効率が良好で、機械的取り扱い性に優れるものであった。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、ポリフェニレンサルファイド繊維とフィブリル化したパルプ状のアラミド繊維を、所定割合で配合したことにより、吸液速度が高く、しかも引張破断強力の高い、電池セパレーター材として好適な親水性不織布が得られる。

【0044】また、本発明の親水性不織布は、特にプラズマ加工などの後加工を施すことなく、電池セパレーター材に必要な親水性を有している。